Diss. Marburg
1922
H. Winderling

Chemie

Spektrochemische Untersuchungen über Enamine und Schiffsche Basen

TEILDRUCK

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde einer Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Herbert Wunderling

aus Nordenham (Oldbg.)

Marburg 1932

Gedruckt in der Rocholschen Buchdruckerei W. Jahn, Soest

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 21. Dezember 1931.
Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1931.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Das zu der Arbeit gehörende spektrochemische Beobachtungsmaterial ist bereits in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft", B. **64**, 2752 ff., 2766 f. [1931]; **65**, 78 f., 84 f. [1932], erschienen.

Meiner Mutter!

Dem Andenken meines Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554407_0088

A. Theoretischer Teil.

I. Über Ketimid-Enamin-Tautomerie.

1. Einfluß des Lösungsmittels.

Bei der Strukturermittlung des Acetessigesters[1]) war man mit Hilfe der Spektrochemie zu dem Ergebnis gekommen, daß der homogene Ester zum größten Teil in der Ketoform vorliegt. Dagegen stellten bei der analogen Stickstoffverbindung, dem β-Imidobuttersäureester, v. Auwers und Susemihl[2]) fest, daß hier die Enaminform ganz vorherrscht, die Verbindung also als β-Amino-crotonsäureester aufzufassen sei.

Bei den Keto-Enolen können die Lösungsmittel bekanntlich einen bedeutenden Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes ausüben; man kann sie je nach ihrer Wirkung in ketisierende oder enolisierende Mittel einteilen. Wie später auch an Hand von spektrochemischen Untersuchungen gezeigt werden wird, besitzen α-Methyl-naphthalin und vor allem Hexan die Eigenschaft, die Lage des Gleichgewichtes Keto-Enol zu Gunsten des Enol-Gehaltes zu verschieben. Es wäre nun denkbar, daß bei Ketimid-Enaminen auch ähnliches geschieht, daß also bestimmte Lösungsmittel die sonst ganz in den Hintergrund tretende Ketimid-Form begünstigen könnten.

Wie v. Auwers und H. Jacobsen[3]) gezeigt haben, läßt sich der Enolgehalt auf titrimetrischem und spektrochemischem Wege in hinreichender Übereinstimmung feststellen; jedoch haben sie sich bei den spektrochemischen Untersuchungen auf homogene bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur flüssige Verbindungen beschränkt.

[1]) B. 44, 3531 (1911).
[2]) B. 63, 1072 (1930).
[3]) A. 426, 161 (1922).

Es schien nun der Mühe wert zu prüfen, ob die in der Spektrochemie hauptsächlich angewandten Lösungsmittel auf Verbindungen verschiedenster Art einen bestimmten Einfluß haben, und wie sich dieses bei Keto-Enol-Gemischen und analogen Produkten optisch auswirken würde.

Brühl[1]) untersuchte als erster den Einfluß einiger Lösungsmittel auf Acetessigester und kam schon zu dem Ergebnis, daß frische und gleich konzentrierte Lösungen in verschiedenen Medien keineswegs gleiche spektrochemische Werte für die gelöste Substanz bedingen und daß ferner diese Werte bei wachsender Verdünnung unregelmäßige Änderungen erleiden. Er glaubt, daß diese Abweichungen vorzugsweise auf physikalische Einflüsse der Lösungsmittel zurückzuführen seien.

In neuerer Zeit untersuchten v. Auwers und seine Schüler diese Verhältnisse und kamen zu dem Schluß[2]), „daß im allgemeinen zwischen Lösungsmitteln und gelösten Stoffen Beziehungen herrschen, die vorläufig unkontrollierbar sind."

Es war also von vornherein sehr zweifelhaft, ob aus den geplanten Untersuchungen Ergebnisse hervorgehen würden, die quantitative Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von Gleichgewichten tautomerer Formen zuließen.

Ich untersuchte die in der Tabelle I angeführten Körper sowohl in homogenem als auch in gelöstem Zustande. Die ersten sechs Verbindungen sind konstitutiv unveränderlich; die ersten beiden sind gesättigt, die dritte besitzt zwei isolierte Doppelbindungen, die vierte und fünfte ein konjugiertes System, dessen Wirkung in Nr. 6 noch durch ein Aethoxyl verstärkt ist. Bei den letzten drei Verbindungen ist Keto-Enol- bezw. Ketimid-Enamin-Tautomerie möglich.

Bei der Durchsicht der Tabelle findet man im ersten Teil — Nr. 1 bis 6 —, daß die Konstanten in α-Methylnaphthalin fast ausnahmslos höher ausgefallen sind als die des homogenen Körpers. Im allgemeinen ist daher dieses Mittel, das sich bei aromatischen Substanzen besonders bewährt hat, für spektrochemische Untersuchungen der aliphatischen Verbindungen weniger geeignet.

Die anderen Lösungsmittel beeinflussen die Konstanten gesättigter Körper nicht wesentlich. Hexan verhält sich auch gegen

[1]) B. 32, 2326 (1899); Ph. Ch. 34, 31 (1909); 30, 1 (1905).
[2]) B. 44, 3539 (1911).

Tabelle I.

Nr.	Substanz	Zustand	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1	n-Buttersäure-propylester	homogen	—0.02	—0.02	—2%	—3%
		in Methylalkohol	+0.01	+0.08	—5%	—7%
		„ α-Methyl-naphthalin	+0.45	+0.46	+25%	—[1])
2	Diäthyl-acet-essigsäure-äthylester	homogen	—0.13	—0.13	+1%	±0%
		in Aethylalkohol	—0 12	—0 08	—6%	—[1])
		„ Hexan	—0.15	—0.15	—3%	—4%
3	Diallyl-malon-säure-diäthyl-ester	homogen	—0.01	—0.02	—3%	—3%
		in Aethylalkohol	+0.10	+0.12	—1%	+5%
		„ Hexan	+0.06	+0.07	+1%	—1%
		„ α-Methyl-naphthalin	+0.26	+0.29	+11%	—
4	Crotonsäure-methylester	homogen	+0.80	+0.82	+20%	+21%
		in Methylalkohol	+0.97	+1.01	+29%	+28%
		„ α-Methyl-naphthalin	+0.95	+0.96	+32%	—[1])
5	Crotonsäure-äthylester	homogen	+0.54	+0.57	+20%	+21%[2])
		in Aethylalkohol	+0.66	+0.71	+26%	+26%
		„ Hexan	+0.52	+0.54	+22%	+20%
		„ α-Methyl-naphthalin	+0.91	+0.93	+33%	—[1])
6	β-Aethoxy-crotonsäure-äthylester	homogen	+0.98	+1.04	+41%	+45%
		in Methylalkohol	+1.23	+1.28	+45%	—
		„ Aethylalkohol	+1.10	+1.16	+50%	+59%[1])
		„ Hexan	+0.97	+1.02	+43%	+40%
		„ α-Methyl-naphthalin	+0.97	+1.02	+48%	+57%[1])
7	Acet-essigsäure-äthylester	homogen	+0.35	+0.35	+8%	+8%
		in Methylalkohol	+0 38	+0.47	+9%	—[1])
		„ Aethylalkohol	+0.35	+0.37	+20%	—[1])
		„ Hexan	+1.28	+1.35	+48%	+58%
		„ α-Methyl-naphthalin	+0.73	+0.76	+30%	—[1])
8	β-Amino-crotonsäure-äthylester	homogen	+1.92	+2.05	+103%	+120%[3])
		in Aethylalkohol	+2.38	+2.52	+122%	+145%
		„ Aceton	+2.39	+2.84	+131%	+148%
		„ Essigester	+2.14	+2.32	+107%	+131%
		„ α-Methyl-naphthalin	+2.01	+2.16	+106%	—
9	β-Piperido-crotonsäure-äthylester	homogen	+1.70	+1.85	+109%	+128%[1])
		in Methylalkohol	+2.79	+3.10	+155%	+188%
		„ Aethylalkohol	+2.32	+2.60	+149%	—
		„ Hexan	+1.91	+2.10	+116%	+136%
		„ α-Methyl-naphthalin	+2.13	+2.29	+111%	—

[1]) Mittelwerte. [2]) B. 45, 2785 (1912). [3]) B. 63, 1076 (1930).

ungesättigte Substanzen in gleicher Weise; dagegen erhöhen Alkohole, ähnlich wie α-Methylnaphthalin, die Konstanten solcher Verbindungen etwas.

Sehr interessant ist nun das Verhalten der Körper 7—9 gegen die verschiedenen Mittel, also der Substanzen, die der tautomeren Umlagerung fähig sind.

Beim Acetessigester bleiben die Konstanten in den beiden Alkoholen fast unverändert, während Hexan eine sehr starke und α-Methyl-naphthalin immerhin eine kräftige Steigerung der Exaltationen hervorruft. Hexan und α-Methyl-naphthalin erweisen sich also als enolisierende Mittel.

Weit anders liegen die Verhältnisse beim Amino- und Piperido-crotonsäureester. Die an sich schon hohen Werte der spezif. Exaltation erfahren in Alkohol und Aceton eine weitere Steigerung, während die anderen Mittel nur geringe Änderungen hervorrufen. Daß Hexan hier keinen enolisierenden Einfluß ausübt, bestätigt, daß diese stickstoffhaltigen Verbindungen annähernd reine Enamine sind.

Die auffallende Wirkung der Alkohole beruht also nicht auf einer Veränderung im Molekül, sondern sie muß in einer Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel ihre Ursache haben. Vermutlich spielt hierbei die Doppelbindung der Enamine eine Rolle, denn v. Auwers und Heimke[1]) konnten einen ähnlichen optischen Einfluß von Alkoholen und Estern bei Azo-körpern feststellen.

Aus den vorstehenden Darlegungen ergibt sich, in welchen Fällen und mit welchem Grad von Zuverlässigkeit die besprochenen Lösungsmittel für die spektrochemische Untersuchung aliphatischer Substanzen verwendbar sind. Besonders sei betont, daß man in Mitteln wie Hexan und α-Methyl-naphthalin Enole und verwandte Substanzen zwar qualitativ erkennen, nicht aber ihre relative Menge exakt bestimmen kann.

2. Weitere Beobachtungen über Enamin-Ketone und Enamin-Säureester.

Vor kurzem haben v. Auwers und Susemihl[2]) über optische Untersuchungen an einigen Enamin-Ketonen berichtet. Als nun Benary[3]) eine Reihe neuer Verbindungen vom Typus des

[1]) B. 61, 1032 (1928).
[2]) B. 63, 1079 (1930).
[3]) B. 63, 1573 (1930).

Acetyl-vinyl-amins beschrieb, war die Handhabe geboten, jene Versuche weiter auszubauen. B e n a r y erhielt die neuen Körper durch Einwirkung von primären oder sekundären Basen auf aliphatische Oxymethylenketone. Die von mir untersuchten Vertreter dieser Körpergruppe sind in der Tabelle II unter Nr. 1—4 aufgeführt[1]).

Die spezif. Exaltationen der vier Verbindungen sind eben so hoch gefunden worden wie die der früher untersuchten Enamin-Ketone, sodaß sich als Normalwerte der spezif. Exaltationen dieser Körpergruppe folgende Werte ableiten:

$$E\Sigma_D = +3.3 \text{ und } E(\Sigma\beta - \Sigma\alpha) = +185\%$$

Das β-Acetyl-vinyl-amin kann mit dem β-Amino-crotonsäure-ester verglichen werden.

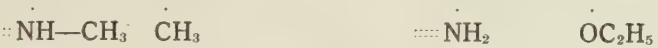
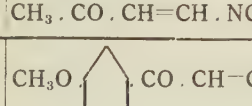
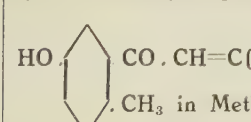


Tabelle II.

Nr.	Substanz	Proz. Gehalt	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$
1	$CH_3 . CO . CH{=}CH . NH(CH_3)$	100	22.4	+3.23	+3.51	+182%
2	$CH_3 . CO . CH{=}CH . N(CH_3)_2$	100	21.9	+3.69	+4.00	+194%[2])
3	$CH_3 . CO . C(CH_3){=}CH . N(CH_3)_2$	100	67.0	+3.15	+3.43	+185%[2])
4	$CH_3 . CO . CH{=}CH . NC_5H_{10}$	100	21.9	+2.98	+3.27	+179%
5		100	99.7	+3.05	+3.33	+150%
	dgl. in α-Methyl-naphthalin	9.027	19.0	+2.06	+2.32	+181%
6						
	. CH_3 in Methylalkohol	11.833	16.9	+5.97	+6.54	+412%
	dgl. in Buttersäure-propylester	5.279	18.0	+4.82	+5.30	+369%
7	$CH_3 . CO . CH{=}C(CO_2C_2H_5) . NH_2$	100	68.4	+2.30	+2.51	+155%

[1]) Herrn Dr. B e n a r y sage ich für Überlassung der Präparate meinen verbindlichsten Dank.

[2]) Mittelwerte.

Für diesen Körper waren wesentlich niedrigere spezif. Exaltationen gefunden worden[1]), nämlich:

$$E\Sigma_\alpha = +1.92, \quad E\Sigma_D = +2.05, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +103\%.$$

Dieser Unterschied ist durchaus verständlich, denn im Ester sind zwei störende Substituenten vorhanden, darunter das kräftig wirkende Aethoxyl, im Keton nur eins dagegen, und dieses ist das schwächer wirkende Methyl.

Was die Konstitution jener Ketone anbetrifft, so liegt diese bei den Verbindungen 2, 3 und 4 eindeutig fest. Nur beim β-Acetyl-N-methyl-vinyl-amin wäre daneben die Struktur $HN{=}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ denkbar. Die auf diese Iminoform umgerechneten theoretischen Molekularrefraktionen ergeben aber Überschüsse, die unmöglich mit dieser Formel zu vereinbaren sind:

$$E\Sigma_\alpha = +4.37, \quad E\Sigma_D = +4.68, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +258\%.$$

Alle jene Verbindungen sind also Amino-Derivate.

v. Auwers und Susemihl wiesen seinerzeit darauf hin[2]), daß störende Substituenten in der Konjugation

$$O{=}C{-}C{=}C{-}N$$

ähnlich wie in den Systemen

$$O{=}C{-}C{=}C{-}C{=}O \qquad O{=}C{-}C{=}C{-}O$$

nicht den üblichen deprimierenden Einfluß ausüben. Sie stellten dies an den Enamin-Säureestern fest, und ich konnte diese Erscheinung auch bei den Enamin-Ketonen bestätigen. Vermutlich trifft dies also ganz allgemein zu.

Eine Gegenüberstellung von Piperidin-methylen-aceton, Piperidin-acrylsäure-äthylester und Piperidin-crotonsäure-äthylester

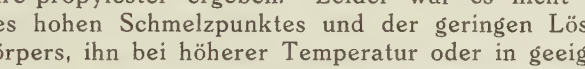
	$E\Sigma_D$
$HC = CH - C{=}O$ $NC_5H_{10} \quad CH_3$	+3.27
$HC = CH - C{=}O$ $NC_5H_{10} \quad OC_2H_5$	+2.09[3])
$CH_3 \cdot C = CH - C{=}O$ $NC_5H_{10} \quad OC_2H_5$	+1.85

[1]) B. 63, 1076 (1930).
[2]) B. 63, 1077 (1930).
[3]) B. 63, 1076 (1930).

zeigt, daß eine zentrale störende Aethoxygruppe eine große, eine weitere Störung durch Methyl eine weit geringere Depression hervorruft.

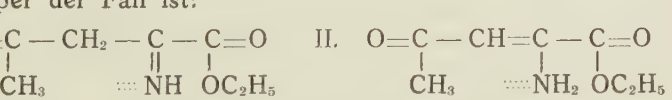
Die Körper 5 und 6 der Tabelle II sind von Wittig und Blumenthal[1]) beschrieben worden, jedoch ließen die Autoren die Frage offen, ob die Körper Enamine oder Ketimide seien. Die für den Methyläther gefundenen spezif. Exaltationen beweisen eindeutig, daß nur die Enaminformel in Frage kommen kann. Bemerkenswert sind die abnorm hohen spezif. Exaltationen des Körpers 6, die sich aus den Beobachtungen in Methylalkohol und Buttersäure-propylester ergeben. Leider war es nicht möglich wegen des hohen Schmelzpunktes und der geringen Löslichkeit dieses Körpers, ihn bei höherer Temperatur oder in geeigneteren Lösungsmitteln zu untersuchen. Die angeführten Werte beweisen auf das deutlichste den mitunter ganz überraschenden Einfluß des Lösungsmittels.

Bei den bisher beschriebenen Körpern war die basische Gruppe stets am Ende einer Konjugation. Es ist nun natürlich der Fall denkbar, daß sich der stickstoffhaltige Rest auch in der Mitte eines solchen Systems befindet, und daß auch bei solchen Körpern Tautomerie bestehen könnte, etwa im Sinne der Formeln:



Bei einer derartigen Anordnung der Atomgruppen ist es nicht möglich, auf optischem Wege eine Entscheidung zu treffen, ob diese oder jene Form vorliegt, da sich beide voraussichtlich in ihrem spektrochemischen Verhalten zu wenig von einander unterscheiden werden.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn in einer der tautomeren Formen durch Zutritt einer dritten Doppelbindung ein fortlaufendes konjugiertes System entstehen kann, wie es z. B. bei folgendem Körper der Fall ist:



Mumm und Bergell[2]) haben diesen Körper näher beschrieben und fassen ihn als α-Imid des Aceton-oxalesters auf (Formel I),

[1]) B. 60, 1085 (1927).
[2]) B. 45, 3042, 3050 (1912).

Die Möglichkeit, daß dieser Körper der α-Amino-β-acetyl-acrylsäure-äthylester (Formel II) sein könnte, wird von ihnen nicht erwähnt.

Wie ich nun an Hand einer spektrochemischen Untersuchung feststellen konnte — siehe Tabelle II, Nr. 7 —, muß der Körper die Formel II haben; denn die gefundenen hohen spezif. Exaltationen lassen sich nicht mit Formel I, von der nur eine schwache Exaltation zu erwarten ist, in Einklang bringen.

Zusammenfassend kann man auf Grund des vorliegenden Materials sagen, daß keine Neigung zur Bildung von Iminen mit der Gruppierung O=C—C—C=N besteht, sondern daß die Körper vielmehr bestrebt sind, im Sinne einer Valenzverteilung

$$O{=}C{-}C{=}C{-}N{:::}$$

als Enamine aufzutreten.

3. Über chemische und spektrochemische Methoden der Strukturbestimmung auf dem Gebiete der Ketimid-Enamin-Tautomerie.

In einer Reihe interessanter Arbeiten hat Thorpe[1]) die Ergebnisse seiner Untersuchungen über verschiedene Körpergruppen, bei denen Ketimid-Enamin-Tautomerie möglich ist, mitgeteilt. Da seine theoretischen Ansichten, sowie die Struktur einiger von ihm dargestellten und untersuchten Körper einige Zweifel aufkommen lassen mußten, so ergab sich die Aufgabe, diese seine Angaben auf spektrochemischem Wege nachzuprüfen. Ich will im folgenden nur einige wenige Beispiele aus der Fülle des Materials herausgreifen.

Thorpe geht von Cyanverbindungen verschiedener Art aus, die sich unter dem Einfluß von Natriumalkoholat mit sich selber oder mit anderen Verbindungen kondensieren, wobei in der Regel offenkettenförmige Produkte entstehen, die anschließend durch konz. Schwefelsäure in cyclische Körper verwandelt werden können.

So erhielten beispielsweise Thorpe und Atkinson bei der Einwirkung von Natriumcyanessigester auf Benzylcyanid ein

[1]) Es sind nur die Literaturstellen angeführt, die unmittelbar mit meinen Untersuchungen in Zusammenhang stehen. Soc. 85, 1726 (1904); 89, 1916 (1906); 93, 165 (1908); 95, 1506 (1909); 97, 2261 (1910); 101, 249 (1912).

Nitril, für das die beiden folgenden Formeln in Frage kommen konnten:

I. $C_6H_5 . CH_2 . C(NH_2) : C(CN) . CO_2C_2H_5$

II. $C_6H_5 . CH_2 . C(: NH) . CH(CN) . CO_2C_2H_5$

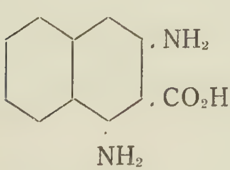
Die beiden Autoren glauben dem Kondensationsprodukt die zweite Formel zuerteilen zu müssen. Nun besitzt die Formel I ein gekreuzt konjugiertes System

$$\begin{array}{l} \cdots N{-}C : C \,.\, C : O \\ \qquad\quad\;\; \dot{C} \vdots N \end{array},$$

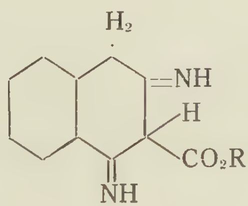
das beträchtliche Überschüsse verlangt, während die Imin-Verbindung mit ihren isolierten Doppelbindungen optisch normal sein muß. Die Untersuchung ergab — siehe Tabelle III Nr. 3 — hohe Exaltationen, sodaß für den Körper nur die Formel I in Frage kommen kann, er also als α-Cyan-β-amino-γ-phenyl-crotonsäure-äthylester aufzufassen ist.

Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß der Körper kein einheitliches Amin ist, sondern eine geringe Beimengung des tautomeren Imins enthält.

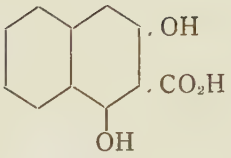
Aus diesem Ester entsteht durch konz. Schwefelsäure ein bicyclisches Produkt, das sich bei näherer Untersuchung als 1,3-Diamino-naphthoesäure-2-äthylester erwies. Da dieser Ester eine goldgelbe Farbe besitzt, die dazu gehörige Säure aber farblos ist, so schließen die beiden Autoren, daß die Konstitution dieser beiden Körper verschieden sein müsse und geben dem gefärbten Ester die Diimid-Formel IV, der farblosen Säure die Diamino-Formel III.



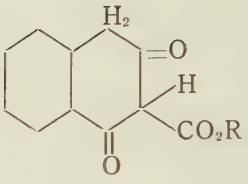
III.



IV.



V.



VI.

Ähnliche Verhältnisse nimmt Thorpe bei den Dioxy-Derivaten an. Die Säure soll ein echt aromatischer Körper, also eine 1,3-Dioxy-naphthoesäure-(2) sein (V), während der Ester als ein Diketon nach Formel VI aufgefaßt wird.

Schon vom chemischen Standpunkt aus sind gegen die von Thorpe vorgeschlagenen Esterformeln Bedenken zu erheben, zumal wenn man in Erwägung zieht, mit welcher Leichtigkeit hydroaromatische Verbindungen in aromatische überzugehen im Stande sind, wenn Gelegenheit dazu geboten ist.

Auf spektrochemischem Wege mußte sich eine klare Entscheidung zwischen den beiden Formulierungen treffen lassen, denn die von den Estern IV und VI zu erwartende Exaltation läßt sich mit genügender Sicherheit berechnen.

Für Ketone vom Schema $C_6H_5 . CO . Alk.$ haben sich als Normalwerte etwa

$$E\Sigma_{Refr.} = +0.5 \text{ und } E\Sigma_{Disp.} = +28\%$$

ergeben[1]). Schließt sich in dieser Art von Körpern die Seitenkette zum Ring, so erhöht sich der Überschuß des Brechungsvermögens auf etwa +0.73 und derjenige der Dispersion auf etwa 40%. Auf jeden Fall sollten in solchen Verbindungen nur Exaltationen von höchstens +1.0 und +50% auftreten.

Aus meinen in α-Methyl-naphthalin angestellten Beobachtungen kann man nun schließen, daß eine Formulierung des Esters nach Formel VI nicht in Frage kommen kann. Rechnet man nämlich die praktisch gefundenen Mol-Refraktionen des Körpers auf die Diketon-Formel um, so findet man Überschüsse, die unmöglich mit dieser Formel zu vereinbaren sind:

$$E\Sigma_\alpha = +3.07 \qquad E\Sigma_D = +3.37, \qquad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +213\%.$$

[1]) B. 45, 2765 (1912).

Auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen muß es auch als ausgeschlossen bezeichnet werden, daß das Lösungsmittel, α-Methyl-naphthalin, eine solch' gewaltige Änderung des Brechungsvermögens bedingt haben könnte.

Legt man aber der Rechnung die Formel V zu Grunde, so erhält man Werte (Tabelle III, Nr. 8), die gut zu den bisher gemachten spektrochemischen Beobachtungen in der Naphthalinreihe[1]) passen. Der Ester ist also ein echtes Naphthalinderivat.

Auf die Untersuchung der freien Säure mußte leider verzichtet werden, da sie in geeigneten Lösungsmitteln nicht genügend löslich war.

Ähnlich liegen nun auch die Verhältnisse bei der analogen stickstoffhaltigen Substanz. Wie M o u r e u und M i g n o n a c[2]) gefunden haben, berechnet sich die spezif. Exaltation für Imide vom Schema $C_6H_5 . C(=NH) . Alk.$ auf etwa +0.50. Wenn man weiterhin bedenkt, daß wiederum Ringschluß eine gewisse Erhöhung der Exaltation bedingen wird, so ist bei einem Diimid von der Formel IV ein $E\Sigma_D$-Wert von etwa +0.75 bis +1.00 vorauszusehen.

Aus meinen Beobachtungen berechnen sich aber für die Diimidformel

$$E\Sigma_\alpha = +3.99 \qquad E\Sigma_D = +4.42. \qquad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +170\%,$$

d. h. Werte, die mit dieser Konstitution des Körpers nicht zu vereinbaren sind. Dagegen reihen sich die Werte gut in die schon früher gefundenen spezif. Exaltationen des Mono- und Di-aminoderivates des Naphthalins ein[3]), wenn man den Rechnungen die Formel III zu Grunde legt.

Auch in diesem Falle konnte die freie Säure spektrochemisch nicht untersucht werden.

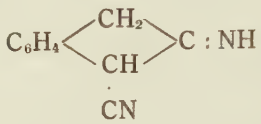
Es ist nun interessant, die Ansichten T h o r p e s über Imino- und Amino-Struktur zu verfolgen. Wie schon am Anfang dieses Kapitels gesagt wurde, sollte das offenkettige Ausgangsprodukt für die Darstellung des 1,3-Diamino-naphthoesäureesters nach T h o r p e s Ansicht ein Imin sein, während die spektrochemische Untersuchung eindeutig ergab, daß diesem Körper nur die Aminformel zukommen kann.

---

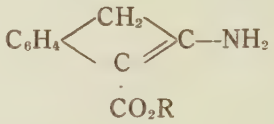
[1]) A. 430, 161, 232 (1923).
[2]) A. ch. [9] 14, 322 (1920).
[3]) A. 430, 234 (1923).

Während Thorpe anfangs die Möglichkeit einer Tautomerie bei dieser Art von Verbindungen entschieden ablehnt, tritt er im Laufe seiner Beobachtungen diesem Gedanken doch näher und versucht, systematisch festzustellen, von welchen Faktoren es abhängt, ob ein Körper als Imin oder als Amin auftritt. Seiner Meinung nach ist die Natur dieser Verbindungen bedingt durch die Art und die Zahl der in ihrem Molekül vorkommenden negativen Substituenten, wie CN, CO_2R, CO_2H und C_6H_5, sowie ferner durch die Stellung der Amino- bezw. Imino-Gruppe zu diesen Radikalen. Seine Ansicht soll in folgendem Beispiel näher erläutert werden.

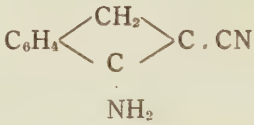
VII.



VIII.



IX.



Der Ersatz des stark negativen Cyanrestes durch CO_2R oder CO_2H soll also den Übergang von der Imino- in die Amino-Formel herbeiführen; ähnlich soll der Übergang des basischen Restes von der 2- in die 1-Stellung wirken, weil dieser dadurch in die Zone zweier negativen Gruppen gerät. Im Laufe seiner Untersuchung kam Thorpe dazu, diese Verbindung in drei Klassen einzuordnen:

Erstens in solche, die ausgesprochenen Imin-Charakter besitzen und keine Neinung zeigen, als Amine aufzutreten;

zweitens in solche, die gleich geneigt sind als Amin oder Imin zu reagieren und

drittens in solche, die typische Amine sind und sich nur gegen gewisse Reagenzien als Imine betätigen.

Diese Einteilung glaubt er vom chemischen Standpunkt aus rechtfertigen zu können, indem er das Verhalten der Körper gegen Säuren heranzieht.

Imine sind kaum basisch, lösen sich nicht in konzentrierter Salzsäure und gehen beim Erwärmen mit dieser leicht und vollständig in die entsprechenden Ketone über.

Amine bilden Salze und werden selbst bei längerem Erhitzen nicht hydrolysiert.

Die in der Mitte stehende Gruppe umfaßt Verbindungen, die sich in Salzsäure lösen. Es kommt dann auf die Stärke der Säure und die äußeren Bedingungen an, ob sich aus dem Salze das Amin abscheidet oder ob Umwandlung in das Keton erfolgt oder ob beide Vorgänge nebeneinander erfolgen.

Gegen Thorpes Ausführungen lassen sich nun mancherlei Bedenken vorbringen. Nach seiner Ansicht soll die Hydrolyse stets über die Imin-Form gehen. Der β-Diäthyl-aminocrotonsäureester wird aber auch leicht durch Säuren gespalten, obwohl er ein konstitutiv unveränderliches Amin ist. Ferner braucht man, wenn man bei einer Substanz Carboxalkyl gegen Cyan eintauscht und hierdurch aus einer basischen Substanz eine indifferente erhält, hierin keinen Übergang eines Amins in ein Imin zu erblicken. Es gibt Beispiele genug, die beweisen, daß negative Substituenten den basischen Charakter einer Verbindung ganz aufheben können; erinnert sei hier nur an die einfachen aromatischen Amine und deren Derivate. Die Abspaltung von einfachen oder substituierten Aminogruppen, die am doppelt gebundenen Kohlenstoff haften, ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß Carboxyl bei gleicher Bindungsweise auch häufig leicht losgelöst wird.

Um auch hier auf spektrochemischem Wege Klarheit schaffen zu können, war es zunächst nötig, einige ungesättigte Amino-nitrile optisch zu untersuchen.

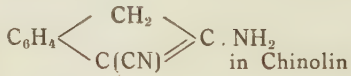
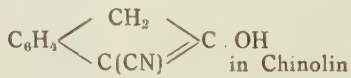
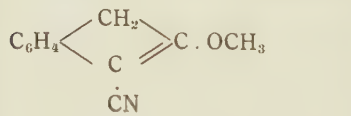
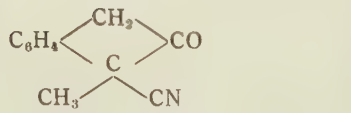
Bei der Durchsicht der Tabelle III kann man zunächst feststellen, daß die spezif. Exaltationen der Enamin-nitrile höher sind als die der dazu gehörenden Enamin-ester, wie nach Analogie zu erwarten war.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
$CH_3 . \underset{\cdot}{C}(NH_2) : CH . \underset{\cdot}{CO}(OC_2H_5)$	+1.80	+2.01	+105%	+118%
$CH_3 . \underset{\cdot}{C}(NH_2) : CH . CN$	+3.07	+3.25	+114%	—

Der Grund liegt darin, daß im Molekül des Esters das konjugierte System durch Carboxäthyl gestört wird.

Aus dem gleichen Grunde besitzt auch das Dipropionitril (Nr. 2) kleinere Exaltationen als das Diacetonitril. Doch ist in

Tabelle III.

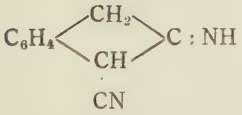
Nr.	Substanz	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
1	$CH_3 . C(NH_2) : CH . CN$	77.3	+3.07	+3.25	+114%	+3.1[1])
2	$CH_3 . CH_2 . C(NH_2) : C(CH_3) . CN$	18.7	+2.39	+2.52	+95%	+2.4
		65.0	+2.52	+2.66	+97%	+2.55
3	$C_6H_5 . CH_2 . C(NH_2) : C(CO_2C_2H_5) . CN$ in Chinolin	18.2	+1.44	+1.49	+62%	+1.5
4	$C_6H_5 . C(NH_2) : CH . CN$	99.2	+2.49	+2.66	+105%	+2.35
5	$C_6H_5 . C(N[C_2H_5]_2) : CH . CN$ in Chinolin	20.0	+1.48	+1.59	+68%	+1.6
6	$C_6H_5 . C(N[C_2H_5]_2) : CH . CO_2C_2H_5$	19.1	+1.49	+1.61	+77%	+1.6
7	in α-Methyl-naphthalin	19.7	+3.14	+3.54	+133%	+3.55
8	in α-Methyl-naphthalin	20.8	+2.19	+2.46	+172%	+2.45
9	 in Chinolin	21.5	+2.59	+2.81	+125%	+2.8
10	 in Chinolin	19.8	+1.58	+1.66	—	+1.65
11		19.1	+1.12	+1.25	—	+1.25
12		22.5	+0.76	+0.78	—	+0.8

[1]) Bestimmung von Herrn Dr. Wolter.

diesem Falle die Abschwächung nicht so stark, da Methyl ein weniger wirksamer störender Substituent ist als Carboxäthyl.

Die Körper 4—6 zeigen in ihren Werten gute Übereinstimmung mit den Zimtsäure-derivaten. Die spezif. Exaltationen des β-Amino-zimtsäure-nitrils sind ungefähr gleich mit denen des Zimtsäurenitrils. Allgemein bewirkt eine Störung der Konjugation auch ein Abnehmen des Brechungsvermögens. Durch das Auftreten der Restvalenzen des Stickstoffs wird aber andererseits eine Erhöhung der Exaltationswerte bedingt, sodaß die beiden Faktoren sich die Wage halten und nicht zum Ausdruck kommen. Der störende Einfluß der gem. Diäthyl-Gruppe in den Körpern 5 und 6 ist dagegen so groß, daß er die Wirkung der Restvalenzen übertrifft und somit ein starkes Fallen der EΣ-Werte eintritt.

Da nach Ansicht Thorpes von den schon oben erwähnten Inden-Derivaten nur das 2-Amino-1-cyan-inden ein Iminokörper sein soll, so wurde zunächst diese Verbindung untersucht. Die optischen Ergebnisse ließen keinen Zweifel darüber aufkommen, daß Thorpes Ansicht irrig ist. Rechnet man die praktisch gefundenen Mol-Refraktionen auf die Imino-Formel um, so ergeben sich Überschüsse, die unmöglich mit dieser Struktur zu vereinbaren sind

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$
	+3.21	+3.45	+150%

Selbst wenn man annimmt, daß durch den Einfluß des Lösungsmittels die Werte für das Amin etwas zu hoch ausgefallen sein könnten, so ändert das nichts an der Tatsache, daß der Körper ein stark erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzt, während von der Iminform normale Werte zu verlangen sind.

Zum Vergleich habe ich dann noch das entsprechende 1-Cyan-β-hydrindon und dessen O- und C-Methylderivat untersucht. (Nr. 10—12)[1]). Die Konstitution des O-Methyl-äthers steht ja eindeutig fest. Um die für diesen Körper gefundenen Zahlen besser

[1]) Die Dispersion war bei diesen Substanzen nicht mit Sicherheit zu bestimmen, da die Wasserstoffröhre nicht mehr voll leistungsfähig war.

beurteilen zu können, kann man sie mit denen des β-Methoxystyrols,

$$C_6H_5 . CH : CH . O . CH_3,$$

vergleichen, für das folgende Werte gefunden wurden[1]):

$$E\Sigma_\alpha = +1.16 \qquad E\Sigma_D = +1.98.$$

Der bicyclische Äther hat nun eine doppelte Störung an der Äthylen-Doppelbindung erfahren, sodaß die Exaltationen kräftig sinken mußten.

Im freien Hydrindon liegen dieselben Strukturverhältnisse vor, nur daß anstelle des Methyls ein Wasserstoffatom getreten ist. Da hierdurch eine Störung wegfällt, müssen die Exaltationen dieses Körpers höher als die des Äthers sein.

Die Verbindung 12 ließ nahezu optisch normale Werte erwarten; denn das unsubstituierte Hydrindon besitzt nur eine schwache Exaltation von ungefähr $+0.3$[2]). Aus den etwas erhöhten Zahlenergebnissen könnte man auf eine geringe Enolisierung dieses Ketons schließen, doch wäre eine Nachprüfung an einem neuen Präparat erwünscht.

Ein entsprechend gebautes Imin dürfte höchstens ähnliche Exaltationen aufweisen. Dadurch, daß die $E\Sigma$-Werte aber das 3½fache betragen, ist eindeutig festgelegt, daß der Körper eine andere Struktur besitzen, d. h. ein Amin (Nr. 9) sein muß.

Nachdem in diesen wenigen Beispielen die spektrochemischen Untersuchungen überzeugend ergeben hatten, daß in Fällen, in denen eine Ketimid-Enamin-Tautomerie möglich erscheint, auch hier stets die Enamin-Form bevorzugt ist, konnte auf eine weitere Untersuchung an ähnlichen Körpern verzichtet werden.

Die von Thorpe vorgenommene Klasseneinteilung besteht also nicht zu Recht. Die Unterschiede im chemischen Verhalten der einzelnen Verbindungen sind nicht eine Folge verschiedener Struktur, sondern sind durch den Einfluß der Substituenten bedingt. Ebenso wie es beispielsweise leicht und schwer verseifbare Ester, Amide und Nitrile gibt, gibt es leicht und schwer hydrolysierbare ungesättigte Amine, und die anderen chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen können ähnlich abgestuft sein.

[1]) B. 44, 3516 (1911).
[2]) B. 52, 129 (1919).

II. Über die Isomerie der Kondensationsprodukte von Benzylamin und Acetessigester und der Acylierungsprodukte des β-Amino-crotonsäureesters.

1. Isomerie der Kondensationsprodukte von Benzylamin mit Acetessigester.

Bei der Kondensation von Acetessigester mit Benzylamin erhält man 2 Isomere. Arbeitet man bei Temperaturen unter 0° und in ätherischer Lösung, so entsteht eine Verbindung vom Fp. 79—80° [1]), der α-Benzyl-β-amino-crotonsäureester. Bringt man beide Komponenten bei Zimmertemperatur zusammen, so bildet sich unter starker Erwärmung die isomere Verbindung vom Fp. 21—21.5°. Die hochschmelzende α-Form geht beim Erhitzen bis zu 10° über ihren Schmelzpunkt in die niedrigschmelzende β-Form über, die ihrerseits sich unter dem Einfluß des Lichtes und bei längerem Stehen allmählich wieder in die α-Form zurück verwandelt. Die Ansichten über die Isomerie sind sehr geteilt.

Möhlau [2]) nimmt drei Möglichkeiten an:

1) Strukturisomerie im Sinne der Formeln I und II

I $CH_3 . C(NH . CH_2 . C_6H_5)=CH . CO_2C_2H_5$ II $CH_3 . C(=N . CH_2 . C_6H_5) . CH_2 . CO_2C_2H_5$;

2) Stereoisomerie nach I ;
3) Stereoisomerie nach II.

Während Möhlau der zweiten Auffassung zuneigt, nimmt Hantzsch [3]) die dritte Möglichkeit auf, da nach seinen Beobachtungen das Kondensationsprodukt aus Acetessigester und as. Diphenylhydrazin auch in 2 Isomeren auftritt, die nach seiner Auffassung nur nach Formel II gebaut sein können.

Eine vierte Möglichkeit zieht Rügheimer [4]) heran. Er glaubt an eine Keto-Enol-Isomerie im Sinne der Formeln II und III, eine Auffassung, die Benary [5]) aber schon widerlegt hat.

II $CH_3 . C(=N . CH_2 . C_6H_5) . CH_2 . C(=O) . OC_2H_5$ III $CH_3 . C(=N . CH_2 . C_6H_5) . CH=C(OH) . OC_2H_5$

[1]) B. 27, 3376 (1894).
[2]) B. 27, 3376 (1894).
[3]) B. 30, 3003 (1897).
[4]) B. 49, 586 (1916); 50, 396 (1917).
[5]) B. 56, 53 (1923).

Brühl[1]) hat beide Isomere spektrochemisch untersucht und folgert aus seinen Beobachtungen, daß nur Stereoisomerie in Frage komme. Seine Beweisführung ist jedoch anfechtbar. Er fand zwar für beide Isomere in Essigester gleich große spezif. Exaltationen, aber im Schmelzfluß lieferte das β-Derivat Werte, die fast um eine Einheit niedriger waren. Ein sicherer Schluß ist unter diesen Verhältnissen nicht möglich.

Zur Ausschaltung von Fehlern, die durch Lösungsmittel bedingt sein könnten, wäre die Untersuchung der beiden Isomeren im Schmelzfluß das einfachste Mittel gewesen. Doch ging dies nicht an, weil sich die α-Form bei 100° viel zu schnell in das β-Isomere umlagert. Man mußte daher ein Mittel suchen, in dem die spektrochemischen Konstanten des β-Derivates am besten mit den im Schmelzfluß gefundenen übereinstimmten und dieses Mittel dann auch für die Untersuchung der α-Form benutzen.

Unter Nr. 1—7 der folgenden Tabelle sind die von mir gefundenen Werte zusammen mit den aus den Brühlschen Beobachtungen berechneten zusammengestellt. Die Brühlschen Zahlen sind durch ein Sternchen gekennzeichnet.

Eine Durchsicht der Tabelle IV zeigt, daß die Brühlschen Werte wenig Übereinstimmung mit den meinigen haben. Vor allem fällt auf, daß die in Essigester gelösten Derivate gleiche Exaltationen zeigen, während ich sowohl in α-Methyl-naphthalin als auch in Methylalkohol beträchtliche Unterschiede gefunden habe. Der Befund von Brühl ist vermutlich darauf zurück zu führen, daß das untersuchte Präparat der β-Form nicht ganz sauber war und noch von dem α-Isomeren enthielt.

Ferner kann man feststellen, daß die spezif. Exaltationen des β-Körpers sowohl in der Schmelze als auch in α-Methyl-naphthalin innerhalb der Fehlergrenze gleich sind. α-Methyl-naphthalin erweist sich also auch hier als ein brauchbares Lösungsmittel.

Ein Vergleich der beiden Isomeren zeigt, daß das α-Derivat sowohl in α-Methyl-naphthalin als auch in Methylalkohol höhere spezif. Exaltationen liefert als die β-Form. Daß der Methylalkohol auch hier enorm hohe Werte ergab gegenüber dem α-Methylnaphthalin, entspricht ganz den in dem ersten Teil meiner Arbeit gesammelten Erfahrungen.

[1]) Ph. Ch. 22, 387 ff., 401 ff. (1897).

Tabelle IV.

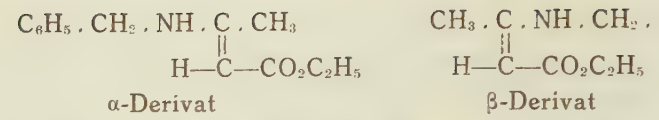
Nr.	Substanz	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1	β-(β-Benzylamino)-crotonsäure-äthylester	21.6	+1.37*	+1.48*	+68%*	+81%*[1])
		17.6	+0.83	+0.93	+63%	—
		60.5	+1.21	+1.30	+68%	—
2	dgl. in α-Methyl-naphthalin	16.9	+1,03	+1.16	+62%	—
3	„ „ Essigester	21.7	+2.00*	+2.12*	+82%*	+94%*[1])
4	„ „ Methylalkohol	19.3	+1.80	+1.98	+104%	—
5	α-(β-Benzylamino)-crotonsäure-äthylester in α-Methyl-naphthalin	19.6	+1.50	+1.62	+70%	+91%
6	dgl. in Essigester	19.95	+2.04*	+2.16*	—	+94%*
7	„ „ Methylalkohol	17.8	+2.45	+2.95	+154%	+182%
8	(α-Benzylamino-äthyliden)-aceton	19.1	+1.44	+1.60	+99%	+117%
9	(α-N-Aethyl-benzylamino-äthyliden)-aceton	14.9	+1 67	+1.87	+102%	—

Auf Grund der spektrochemischen Ergebnisse läßt sich nunmehr die Natur der Isomerie dieser Körper bestimmt erklären. Eine Struktur-Isomerie gemäß den Formeln I und II kann nicht in Frage kommen, da eine Umrechnung der theoretischen Werte für die Anilformel II Überschüsse ergibt, die unmöglich mit dem in diesem Körper vorhandenen isolierten Doppelbindungen in Einklang zu bringen sind. Es ergeben sich nämlich, wenn man die Bestimmungen in α-Methyl-naphthalin zu Grunde legt, folgende spezif. Exaltationen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
α-Derivat	+1.57	+1.68	+79%	+97%
β-Derivat	+1.18	+1.22	+70%	—

Es bleibt also nur eine cis-trans-Isomerie im Sinne der Formel II möglich. Aus Analogierücksichten wird man dem hochschmelzenden und stärker brechenden α-Derivat die trans-Struktur zuerteilen.

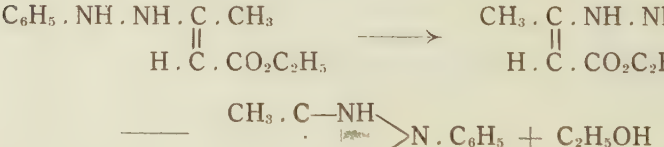
[1]) Aus einem extrapolierten Wert von n_γ berechnet.



α-Derivat β-Derivat

Diese Verteilung der Raumformeln ist allerdings nicht unbedingt sicher, da die Begriffe cis und trans bei solchen Körpern etwas schwankend sind, und man nicht weiß, ob die gleichmäßigere Verteilung der Massen oder der bessere Ausgleich der elektrochemischen Gegensätze die Stabilitätsverhältnisse im Molekül bestimmt.

Entsprechen die oben gewählten Raumformeln der Wirklichkeit, so würden sich beim Erhitzen basische Gruppe und Carboxäthyl einander nähern, was der Bildung des β-Derivates gleichkäme. Bei gewöhnlicher Temperatur würde dann wieder die ursprüngliche Verteilung der Massen hergestellt werden. Als Stütze für diese Annahme kann man auch das Verhalten des sogen. Phenylhydrazons vom Acetessigester anführen. Diese Verbindung, die nach N e f[1]) als β-Phenylhydrazino-crotonsäureester aufzufassen ist, bleibt bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad unverändert, erst wenn man sie im Vakuum auf 200° erhitzt, spaltet sie Alkohol ab und geht in das Phenyl-methyl-pyrazolon über. Man darf also wohl annehmen, daß die an der Alkoholabspaltung beteiligten Gruppen nicht von vornherein benachbart liegen, sondern erst bei hoher Temperatur in diese Lage kommen, von der aus der Ringschluß erfolgen kann. Die Reaktion wird sich also folgendermaßen abspielen:

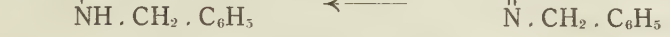


Vergleicht man die spezif. Exaltationen der beiden Benzylamino-crotonester mit denen der Stammsubstanz, des β-Aminocrotonsäureesters, so erscheinen sie auffallend niedrig. Dasselbe ergab sich für die aus Benzylamin und Acetylaceton entstehende Verbindung (Nr. 8), denn für den Stammkörper, das Acetyl-acetonamin, wurde

$$E\Sigma_D^{20} = +3.0 \text{ und } E(\Sigma\beta - \Sigma\alpha) = +180\% \text{ gefunden.}$$

[1]) A. 266, 72 (1891).

Man könnte daran denken, daß alle diese Benzylaminderivate keine reinen Enamine sind, sondern Gleichgewichte der Ketimid- und Enamin-Form darstellen, z. B.



Aber dieser Versuch der Erklärung erweist sich als unrichtig, denn das zum Vergleich dargestellte N-Aethyl-benzylamino-derivat des Acetyl-acetons (Nr. 9), dessen Formel eine Isomerie im obigen Sinne nicht zuläßt, weist ähnlich niedrige Werte auf.

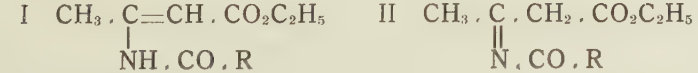
Die Ursache dieses eigentümlichen Verhaltens der Benzylaminverbindungen bleibt daher vorläufig im Dunkeln.

2. Isomerie der Acylierungsprodukte des β-Amino-crotonsäureesters.

In einer Reihe von Arbeiten über die Acylierung des β-Amino-crotonsäureesters stellte Benary[1]) fest, daß bei der Einwirkung von Säurechloriden auf den Ester in Gegenwart von Pyridin N- oder C-Derivate entweder ausschließlich oder nebeneinander entstehen. Von besonderem Interesse war dabei die Tatsache, daß unter Umständen die N-Derivate in isomeren Formen auftreten können. So erhielt Benary zwei N-Acetyl-derivate des Esters vom Fp. 63° und 109—110°, sowie zwei N-Benzoylverbindungen vom Fp. 46—48° und 95—96°.

Hinsichtlich der Isomerie dieser Verbindungen sind wie beim Benzyl-amino-crotonsäureester drei Möglichkeiten denkbar:

1. Strukturisomerie im Sinne der Formeln



2. Stereoisomerie nach I ;

3. Stereoisomerie nach II.

Die letzte Möglichkeit schließt Benary gleich aus, ist aber nicht in der Lage, zwischen der ersten oder zweiten zu entscheiden. Auch in diesem Falle mußte eine Klärung auf spektrochemischem Wege möglich sein, und ich habe daher die beiden Benzoyl-

[1]) B. 42, 3912 (1909); 46, 1375 (1913); 50, 65 (1917).

verbindungen und das niedrig schmelzende Acetyl-derivat optisch untersucht.

Aus den Daten der Tabelle V kann man in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an dem Benzyl-amino-crotonsäureester feststellen, daß diese Verbindungen Aethylenderivate nach Formel I sind.

Tabelle V.

Nr.	Substanz	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1	Benzoyl-derivat (46-48°)	65.0	+1.69	+1.83	+95%	—
2	dgl. in α-Methyl-naphthalin	18.0	+1.88	+2.00	+76%	—
3	Benzoyl-derivat (95-96°) in α-Methyl-naphthalin	16.5	+2.24	+2.57	+104%	—
4	Acetyl-derivat (63°)	77.3	+1.86	+2.00	+105%	110%

Versucht man nun, den beiden Isomeren Raumformeln zuzuweisen, so stößt man hier allerdings auf Schwierigkeiten.

A. $R.CO.NH.C(=H.C.CO_2C_2H_5).CH_3$ B. $CH_3.C(=H.C.CO_2C_2H_5).NH.CO.R$

Wie beim Benzyl-amino-crotonester dargelegt wurde, entspricht im allgemeinen dem trans-Derivat die Verbindung mit der höheren Exaltation. Nach Analogie würde also dem hochschmelzenden, stärker exaltierenden α-Derivat die Formel A zukommen.

Während nun aber bei den Benzyl-derivaten eine wechselseitige Umlagerung möglich ist, ist dies bei den Acylverbindungen nicht der Fall; sondern hier ist die niedrigschmelzende Form die stabile.

Ein Grund für dieses verschiedene Verhalten ist jedoch nicht einzusehen, denn da die Gruppe NH . CO . R weniger basisch ist als das Radikal $NH.C_7H_7$, sollte der Übergang in die trans-Form hier eher leichter sein als bei den Benzylverbindungen. Eine zuverlässige Bestimmung der Konfiguration ist somit bei diesen Acylderivaten nicht möglich, und diese Unsicherheit überträgt sich bis zu einem gewissen Grade auf die Verhältnisse bei den Benzylderivaten.

III. Über die Konstitution der Schiffschen Basen.

Wie die Untersuchungen von v. Auwers und Susemihl[1]) über Kondensationsprodukte von 1,3-Diketonen und β-Ketonsäureestern mit Aminen ergeben haben, liegen bei den entstandenen stickstoffhaltigen Verbindungen Körper von Enamin-Charakter vor. Aus dem bisher untersuchten Material ist also eindeutig hervorgegangen, daß Verbindungen mit der Gruppierung -N:C . C . C:O nicht beständig sind, sondern leicht in das konjugierte System >N . C : C . C : O übergehen.

Es war nun wünschenswert, die Beziehungen der Atomgruppierungen

$$—N{=}CH—C— \quad \text{und} \quad >N—C{=}C—,$$

wie sie in Schiffschen Basen vorliegen können, ebenfalls einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Short und Watt[2]) haben sich in neuester Zeit auch mit diesem Problem beschäftigt, und es ist daher angebracht, zunächst auf den Kern ihrer Arbeit kurz einzugehen.

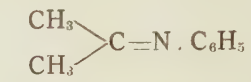
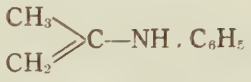
Läßt man Magnesiumalkyl-haloide auf aliphatische Keto-anile einwirken, so findet eine Abspaltung von Kohlenwasserstoff statt. Bei der Zersetzung der Grignard-Verbindung erhält man das Anil in unverändertem Zustande zurück. Daraus schließen Short und Watt, daß während der Reaktion das System > C : CR—NH . C_6H_5 bestanden haben muß, das sich dann weiter mit der metallorganischen Verbindung umgesetzt hat. Nun zeigten aber Grignard und Savard[3]) an einigen Beispielen, daß gewisse Ketone durch Magnesiumalkylhaloide enolisiert werden können, und Grignard und Blanchon[4]) wiesen nach, daß es sich hierbei um eine ganz allgemeine Reaktion handelt und sich auch solche Ketone umsetzen, die ursprünglich keine Spur Enol enthielten.

Eine ähnliche, ebenfalls durch die Grignard-Verbindung hervorgerufene Isomeriesierung kann nun auch bei den Schiffschen Basen eingetreten sein.

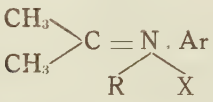
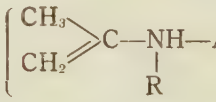
Speziell beim Aceton-anil nehmen die beiden Autoren an, daß dieser Körper nach den beiden tautomeren Formeln A

[1]) Ber. 63, 1072 (1930).
[2]) Soc. 1930, 2293.
[3]) C. 1925, I 954. 1926, I 1539.
[4]) C. 1930, I 1116.

und B reagieren könne; die B-Form soll ihrer Meinung nach schon in homogenem Zustande überwiegen.

A.  B. 

Bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf Schiffsche Basen entstehen nach der Ansicht von Knoevenagel und Mitarbeitern[1]) Anlagerungsprodukte, die quartäre Ammoniumsalze der Formel I sind, während Short und Watt auf Grund ihres chemischen Befundes die Verbindungen als halogenwasserstoffsaure Salze der Basen nach Formel II ansprechen.

I.  II. 

Es ist schwierig, sich hier ein genaues Urteil zu bilden, da die Beobachtungen der einzelnen Forscher mehr oder weniger auseinandergehen. So haben Hantzsch und Schwab[2]) an Schiffsche Basen aus Benzaldehyd und aromatischen Aminen Alkyljodide angelagert. Bei der sich anschließenden Spaltung erhalten sie die Ausgangsprodukte zurück, während Decker und Becker[3]) auf diesem Wege zu sekundären Basen gelangen. Hantzsch und Schwab arbeiten in der Kälte, Decker und Becker dagegen in der Wärme; ebenso Knoevenagel und Jaeger. Die letzteren kommen zu demselben primären Anlagerungsprodukt wie Hantzsch, aber nicht zum gleichen Endprodukt, als sie die Anlagerungsverbindung mit Alkali und darauf die freie Base mit Jodwasserstoffsäure behandeln. Short und Watt bestätigen hingegen wieder die Versuche von Knoevenagel und Jaeger.

Aus den z. T. sich widersprechenden Angaben läßt sich kein bestimmter Schluß auf die Struktur der ursprünglichen Anile ziehen; die Ergebnisse deuten aber darauf hin, daß die fraglichen Produkte unter Umständen Umlagerungen erleiden können.

[1]) Knoevenagel und Jaeger B. 54, 1722 (1921). Knoevenagel und Bähr B. 55, 1912 (1922).

[2]) B. 34, 824 (1901).

[3]) A. 395, 362 (1913).

Bemerkenswert ist, daß Short und Watt nicht ausschließlich durch die dargelegten chemischen Tatsachen zu ihrer Überzeugung über die Natur der Schiffschen Basen gelangt sind, sondern in der Hauptsache durch spektrochemische Bestimmungen.

Für das Methyl-isopropenyl-anilin fanden sie $M_D = 49.19$ und berechneten unter verschiedenen Annahmen, daß darnach für die Enaminform des Aceton-anils $M_D = 44.57$ oder 44.05 sein müsse, während sie für die reine Ketimid-form $M_D = 47.5$ fanden. Da sie für das Aceton-anil den Wert $M_D = 44.44$ erhielten, so schließen sie aus ihren Beobachtungen, daß in dem von ihnen angenommenen tautomeren Gemisch das Enamin vorherrscht. In dieser Betrachtung steckt jedoch ein Irrtum.

Bei der Ableitung des theoretischen Wertes für die Ketimidform haben nämlich die beiden Autoren die spektrochemischen Daten des Benzal-anilins und -o-toluidins zugrunde gelegt, ohne zu beachten, daß in diesen Molekülen eine gehäufte Konjugation enthalten ist, die natürlich weit höhere Exaltationen hervorrufen muß, als dem Aceton-anil zukommen.

Bei richtiger Berechnung gelangt man zu folgenden theoretischen Werten für die Mol-Refraktion und -Dispersion der beiden Formen des Aceton-anils:

	M_α	M_D	M_β-M_α
I. Ber. für $C_9H_{11}{}^{C}N^{=C}F_3$ (Molgew. 133.10)	42.82	43.16	1.05
II. Ber. für $C_9H_{11}N^{II}F_4$	42.95	43.29	1.10
Dem steht der praktisch gefundene Wert gegenüber:	43.97	44.44	1.73
woraus sich dann folgende EΣ-Werte berechnen:			
I	+0.86	+0.96	+65%
II	+0.77	+0.86	+56%

Um einen Vergleichswert von einem reinen Anil zu haben, bei dem also eine Enolisierung nicht in Frage kommen konnte, wurde das Trimethylacet-anil, $(CH_3)_3C.CH{=}N.C_6H_5$, untersucht und im Anschluß daran auch das Isobutyr-anil, $(CH_3)_2CH{-}CH{=}N.C_6H_5$. Für diese beiden Körper fand ich, auf die übliche Formel berechnet, folgende spezif. Exaltationen:

Trimethylacet-anil	+0.71	+0.78	+32%[1])
Isobutyr-anil	+0.68	+0.75	+42%

[1]) Mittelwerte.

Das Brechungsvermögen der drei Körper ist so gleichartig, daß man auf das Aceton-anil und dem Isobutyr-anil dieselbe Art der Formulierung anwenden kann, die für das Trimethylacet-anil allein in Frage kommt. Die Unterschiede in den theoretischen Werten für die beiden Formeln des Aceton-anils sind jedoch so gering, daß die gefundenen EΣ-Werte sowohl mit der einen wie mit der anderen Formel vereinbar sind.

Eine Entscheidung über die Struktur dieser einfachen Anile kann also auf spektrochemischem Wege nicht ohne weiteres erzielt werden. Vor weiteren Versuchen schien es zweckmäßig festzustellen, ob bestimmte Schiff'sche Basen zu Umlagerungen neigen oder zu solchen veranlaßt werden können. Es war z. B. denkbar, daß Verbindungen ohne Konjugation das Bestreben haben würden, in Isomere mit Konjugation überzugehen, was sich spektrochemisch durch Auftreten von Exaltationen deutlich erkennen lassen mußte. Zu diesem Zweck wurden die in Tabelle VI verzeichneten Körper untersucht.

Ein Vergleich der ersten sechs Körper, die alle das gleiche System C=C—C=N enthalten, zeigt, daß diesem gleichartigen Bau nur innerhalb enger Grenzen schwankende spezif. Exaltationen entsprechen.

Man darf daher die Mittelwerte als charakteristisch für Substanzen mit der Atomgruppierung $C_6H_5 . CH{=}N{-}$ ansehen.

Beim Benzal-benzyl-amin (Nr. 3),

$$C_6H_5 . CH : N . CH_2 . C_6H_5,$$

kommt eine andere Formulierung nicht in Frage, da eine Verschiebung der Doppelbindung zu einem identischen Körper führt. Vergleicht man das Benzal-α-phenyl-äthyl-amin (Nr. 4) mit dem Acetophenon-benzylimid (Nr. 7)

$C_6H_5 . CH{=}N . CH(CH_3) . C_6H_5$ mit $C_6H_5 . C(CH_3) : N . CH_2 . C_6H_5$,

so sieht man, daß der Eintritt des Methyls in die Konjugation die Exaltation herabdrückt.

Noch deutlicher kommt diese störende Wirkung des Methyls beim Vergleich des Benzal-anilins (Nr. 9) und Acetophenon-anils (Nr. 13) zum Ausdruck.

$$C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_5 \quad ; \quad C_6H_5 . C(CH_3){=}N . C_6H_5$$

Die Exaltationen sind hier an und für sich schon bedeutend größer, weil in diesen Verbindungen ein gehäuftes konjugiertes System vorhanden ist; die Wirkung des störenden Substituenten tritt dementsprechend auch viel stärker hervor.

Tabelle VI.

Nr.	Substanz	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{20°}$
1	$C_6H_5 . CH{=}N . CH_3$	14.3	+0.81	+0.87	+38%	—	+0.85[1])
2	$C_6H_5 . CH{=}N . C_2H_5$	15.7	+0.96	+1.04	+42%	—	+1.05[1])
3	$C_6H_5 . CH{=}N . CH_2 . C_6H_5$	17.3	+0.76	+0.81	+33%	+36%	+0.8
4	$C_6H_5 . CH{=}N . CH(CH_3) . C_6H_5$	20.5	+0.82	+0.86	+32%	+34%	+0.85
5	$C_6H_5 . CH{=}N . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$	20.5	+0.79	+0.84	+33%	+36%	+0.85
6	$C_6H_5 . CH{=}N . C_5H_{11}$ (iso)	18.5	+0.90	+0.95	+37%	+41%	+0.95
	Mittelwert	—	+0.84	+0.90	+36%	+37%	+0.90
7	$C_6H_5 . C(CH_3){=}N . CH_2 . C_6H_5$	56.7	+0.44	+0.47	+25%	—	+0.35
8	$C_6H_5 . CH_2 . N{=}CH . C_4H_9$ (iso)	17.3	+0.14	+0.13	+9%	+9%	+0.15
9	$C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_5$	99.3	+2.30	+2.51	+108%	—	+2.2[1])
10	$C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_4 . CH_3$	15.5	+2.03	+2.22	+106%	—	+2.2[1])
11	$C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_4 . {}^{-p}OCH_3$	78.0	+2.78	+3.07	+167%	—	+2.85
12	$CH_3{}^{-p}O . C_6H_4{-}CH{=}N . C_6H_5$	77.8	+2.96	+3.23	+142%	—	+3.0
13	$C_6H_5{-}C(CH_3){=}N . C_6H_5$	56.3	+1.37	+1.47	+58%	—	+1.35
14	$C_6H_5 . CH{=}CH . CH{=}N . C_2H_5$	24.3	+2.80	+3.03	+116%	—	+3.05
15	$C_6H_5 . CH{=}CH{-}NH . CO_2C_2H_5$	100.2	+2.07	+2.22	+93%	—	+1.9
16	$C_6H_5 . CH(CH_3) . CH{=}N . C_5H_{11}$ (iso)	19.1	−0.04	−0.03	+13%	—	−0.05

[1]) v. Auwers und Ottens, B. 57, 447 (1924).

Daß der Sauerstoff in der p-ständigen Methoxygruppe mit seinen Nebenvalenzen, die wieder in Konjugation mit der Doppelbindung in dem Benzolkern stehen, eine weitere Erhöhung der Exaltationen im Vergleich zum Benzal-anilin hervorrufen würde, war von vornherein zu erwarten, siehe Nr. 11 und 12.

Leider sind die Unterschiede bei diesen beiden Körpern nicht so groß, daß man dadurch die Möglichkeit besäße, gewisse Tautomeriefragen in anderen Körpergruppen spektrochemisch zu entscheiden.

Interessanter sind die Verhältnisse bei den Kondensationsprodukten vom Isovaleraldehyd mit Benzyl-amin und vom Benzaldehyd mit Isoamylamin. Hier war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das im ersten Fall zu erwartende Isoamyliden-benzylamin (Nr. 8) sich gleich in das durch ein konjugiertes System ausgezeichnete Benzal-isoamylamin (Nr. 6) umlagern würde:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$$

Aus den Untersuchungen ergab sich jedoch, daß beide Körper mühelos zu gewinnen sind und sich nicht ohne weiteres verändern. Die Neigung, konjugierte Systeme zu bilden, ist demnach bei den Schiffschen Basen nicht so groß, als daß sie freiwillig eine Umlagerung in ein anderes, begünstigteres System erleiden würden. Wie nicht anders zu erwarten war, ergab das Kondensationsprodukt aus Isovaleraldehyd und Benzylamin gemäß seiner konjugationslosen Formel völlig normale Werte, während das Isomere infolge seiner konjugierten Doppelbindungen die schon anfangs erwähnten $E\Sigma$-Werte lieferte.

Es war nun noch zu untersuchen, ob eine Umlagerung etwa durch hohe Temperatur erzwungen werden könnte. Als ich das Isoamyliden-benzylamin bei gewöhnlichem Druck destillierte, fand ich, daß die Konstanten sich verändert hatten. Bei längerem Erhitzen (1½ Stdn.) entstand ein Gemisch verschieden hoch siedender Substanzen, die auch ein verschiedenes Brechungsvermögen zeigten. Ob es sich hier nun um Zersetzungsprodukte oder um eine Verschiebung der Doppelbindung handelt, konnte nicht aufgeklärt werden, da hierzu Versuche in großem Maßstab erforderlich gewesen wären.

Wie Shopper[1]) inzwischen festgestellt hat, läßt sich mit Hilfe von alkoholischem Alkali die Doppelbindung in Schiffschen Basen derart verschieben, daß in den von ihm untersuchten Verbindungen stets ein Gemisch von den Formeln

$$C_6H_4R \cdot CH{=}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \lessgtr C_6H_4R \cdot CH_2 \cdot N{=}CH \cdot C_6H_5$$

[1]) Soc. 1931, 1225.

entsteht, deren Gleichgewicht durch die Natur von R bestimmt wird. Manche Substituenten verschieben das Gleichgewicht stark nach der einen Seite, während andere wieder nahezu ohne Einfluß sind.

Wie schon oben dargelegt wurde, ist bei den einfachen Schiff-schen Basen spektrochemisch nicht festzustellen, ob die Körper etwa ganz oder zum Teil in der Enaminform vorliegen. Bei geeigneten Vertretern dieser Körpergruppe mußte hier aber doch eine Klärung möglich sein. Kondensiert man beispielsweise Phenylacetaldehyd mit Benzylamin, so konnte das entstehende Produkt nach einer der folgenden drei Formeln gebaut sein oder auch ein Gemisch dieser Verbindungen darstellen.

A. $C_6H_5 . CH_2 . CH{=}N . CH_2 . C_6H_5$;

B. $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . N{=}CH . C_6H_5$;

C. $C_6H_5 . CH{=}CH . NH . CH_2 . C_6H_5$.

Das Reaktionsprodukt A ist optisch normal, während die Verbindung B die charakteristischen Exaltationen der Benzal-derivate liefern mußte. Die Bildung des C-Körpers würde sich durch sehr hohe Überschüsse zu erkennen geben, da in diesem Molekül das stark exaltierend wirkende System —C : C . C : C . N enthalten ist.

Leider scheiterte diese Prüfung daran, daß es nicht gelang, ein einheitliches Kondensationsprodukt aus gleichen Molekülen von Benzylamin und Phenylacetaldehyd zu erhalten. Obwohl ich unter den verschiedensten Bedingungen arbeitete, erhielt ich immer Produkte, die im Vakuum zwischen 150° und 280° unter teilweiser Zersetzung überdestillierten. Anscheinend laufen hier Reaktionen zwischen einem Molekül Aldehyd und mehreren Molekülen der Base nebeneinander her.

Auch aus den Angaben E. Fischers[1]), der diesen Versuch zuerst anstellte, läßt sich ähnliches schließen.

Die Verbindung B konnte ohne Schwierigkeit aus β-Phenyläthylamin und Benzaldehyd gewonnen werden; ihre EΣ-Werte sind in der Tabelle VI unter Nr. 5 wiedergegeben. Auf Versuche zur Gewinnung des Körpers C wurde von vornherein verzichtet, da das Vergleichspräparat A fehlte.

[1]) B. 29, 212 (1896).

Über eine Reihe Versuche von Kondensationen des Phenylacetaldehyds mit verschiedenen Basen wird im praktischen Teil berichtet werden; sie verliefen alle in unbefriedigter Weise. Dies ist übrigens keine Besonderheit des genannten Aldehyds, sondern in der Literatur sind zahlreiche andere Beobachtungen mit ähnlichen Ergebnissen zu finden.

Anschließend wurde das Kondensationsprodukt aus α-Phenylpropionaldehyd mit Ammoniak untersucht. Claisen[1]), der diese Verbindung näher beschreibt, glaubt, diesem Körper die Imidformel D geben zu müssen; daneben ist aber auch das Enamin-Schema E möglich.

D. $C_6H_5 . CH(CH_3) . CH{=}NH$

E. $C_6H_5 . C(CH_3){=}CH . NH_2$

Spektrochemisch mußte sich hier eine eindeutige Erklärung über die Konstitution des Körpers abgeben lassen. Die Formel D läßt keine Exaltationen zu, während Formel E hohe Überschüsse verlangen würde. Da die Base über 100° schmilzt, mußte sie in einem geeigneten Lösungsmittel untersucht werden. Die günstigsten Löslichkeitsbedingungen fand ich im α-Methyl-naphthalin; aber auch in diesem Mittel mußte ich bei höherer Temperatur in Alkoholdampf arbeiten. Dabei beobachtete ich ein beständiges langsames Wandern der Spektrallinien, was ein Zeichen dafür ist, daß der Körper sich in irgend einer Weise veränderte. Aus den Beobachtungen errechneten sich EΣ-Werte, aus denen man entnehmen konnte, daß der Körper wahrscheinlich ursprünglich in der von Claisen angenommenen Imidform vorgelegen hatte. Ob die Veränderungen die Folge einer Umlagerung oder einer Zersetzung waren, ließ sich nicht entscheiden. Wegen der Unsicherheit dieser Beobachtungen sehe ich von einer Mitteilung dieser Zahlen ab.

Der α-Phenyl-propionaldehyd lieferte mit Isoamylamin ein Reaktionsprodukt, das sich nach seinen optischen Konstanten als Phenyl-propyliden-isoamylamin (F) erwies. (Nr. 16 der Tab. VI).

[1]) B. 38, 705 (1905).

F. $C_6H_5 . CH(CH_3) . CH{=}N . C_5H_{11}$

G. $C_6H_5 . C(CH_3) : CH . NH . C_5H_{11}$

Das Brechungsvermögen dieses Körpers ist ganz normal und die Dispersion nur soweit erhöht, wie es bei Benzolderivaten der Fall ist. Hätte die Verbindung G vorgelegen, so wäre von dem Körper eine ähnlich hohe Exaltation zu erwarten gewesen, wie ich sie beim Styryl-carbaminsäure-äthylester (Nr. 15) fand. Thiele und Pickard[1]) stellten diesen Körper zuerst dar, ließen aber die Frage nach der Konstitution offen.

H. $C_6H_5 . CH{=}CH . NH . CO_2C_2H_5$

I. $C_6H_5 . CH_2 . CH : N . CO_2C_2H_5$

Formel H verlangt eine sehr hohe Exaltation, während für I nur geringe Überschüsse für die Konjugation —C : N . C : O in Frage kommen. Die spektrochemische Untersuchung beweist eindeutig die Formel H.

Eine gewisse Ähnlichkeit in der Struktur besteht zwischen dem eben besprochenen Körper und den Schiffschen Basen des Zimtaldehyds. Es war daher interessant, die Wirkung der beiden konjugierten Systeme miteinander zu vergleichen.

$$—C{=}C—C{=}C—C{=}N \quad \text{und} \quad —C{=}C—C{=}C—\overset{\vdots}{N}—C{=}O$$

Ich untersuchte aus diesem Grunde das Cinnamal-äthylamin (Nr. 14) und fand bei ihm ähnlich hohe Exaltationen wie beim Styryl-carbaminsäureester.

Die zuletzt besprochenen Versuche lassen klar erkennen, daß die Atomgruppierung —C—CH=NR nicht unbedingt in —C=C—NHR überzugehen braucht, selbst dann nicht, wenn sich durch diese Verschiebung ein konjugiertes System bilden könnte. Noch viel weniger wird natürlich diese Neigung zur Umlagerung bestehen, wo dieses Moment fehlt.

Es läßt sich also abschließend feststellen, daß die Schiffschen Basen, der allgemeinen Auffassung entsprechend, Aldimide und Ketimide sind. Das schließt aber nicht aus, daß sie unter Umständen auch in der Enamin-Form reagieren können.

[1]) A. 309, 196 (1899).

Nur wenn sich neben der Gruppe —C : NR eine Methenyl- oder Methylen-Gruppe mit beweglichem Wasserstoff befindet und gleichzeitig die Möglichkeit besteht, in ein konjugiertes System übergehen zu können, tritt eine Wanderung des Wasserstoffatoms ein unter Bildung eines Enamins. Diese Bedingungen sind immer erfüllt, wenn die Gruppe —C : NR mit CO . R, CO . OR oder CN verbunden ist, also mit Molekülgruppen, die auf das benachbarte Wasserstoffatom eine auflockernde Wirkung ausüben und es wanderungsfähig machen. Phenyl gehört nicht zu den drei Radikalen, was auch aus der bekannten Tatsache hervorgeht, daß die Glieder der drei genannten Körpergruppen sich in schwachem Alkali lösen, während Substanzen von der Art des Phenyl-acetaldehyds und Methyl-benzyl-ketons diese Eigenschaft nicht besitzen. Ein gewisses Bestreben zur Enolbildung liegt natürlich auch bei diesen Verbindungen vor, was sich u. a. auch spektrochemisch erkennen läßt, wenn man die folgenden beiden Zahlenreihen miteinander vergleicht.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$
Methyl-benzyl-keton im Schmelzfluß	+0.15	+0.16	+13%
„ „ „ in Hexan	+0.56	+0,65	+16%

Der enolisierende Einfluß des Hexans ist unverkennbar, aber er ist viel schwächer als beispielsweise beim Acetessigester.

Nach den vorstehenden Ausführungen kann man die besprochenen Stickstoffverbindungen in drei Klassen einteilen. Die Aldehyde und Ketone R . CO . CH_2 . Alk. (R ist ein beliebiger Kohlenwasserstoffrest oder Wasserstoff) liefern echte Schiffsche Basen, die als Ketimide und Aldimide bestehen und nur unter dem Einfluß gewisser Reagenzien sich als Enamine betätigen können.

Auch die Abkömmlinge der Verbindungen R . CO . CH_2 . Ar sind Schiffsche Basen von der Form R . C(: NR') . CH_2 . Ar, die keine Neigung zur Umlagerung zeigen. Die auf anderem Wege erhaltenen Isomeren R . C(NHR'): CH . Ar sind aber ebenfalls beständig. In dieser Gruppe treffen wir also Imid- und Enaminform als gleichberechtigt an.

Die dritte Klasse bilden die Substanzen, die aus den Körpern R . CO . CH_2 . CO . R', R . CO . CH_2 . CO . OR, R . CO . CH_2 . CN und Basen hervorgehen. Sie sind Enamine, die aber unter Umständen auch als Imide reagieren können.

B. Praktischer Teil.

Das gesamte spektrochemische Beobachtungsmaterial ist bereits an leicht zugänglicher Stelle (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. **64,** 2752 ff., 2766 f. [1931]; **65,** 78 f., 84 f. [1932] veröffentlicht worden; es darf daher von einem wiederholten Abdruck abgesehen werden.

Die untersuchten Verbindungen waren mit wenigen Ausnahmen bekannt und wurden nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften dargestellt. Neu waren nur das N-Isoamyliden-benzylamin,

$$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH : N . CH_2 . C_6H_5,$$

das N-(2-Phenyl-propyliden)-isoamylamin,

$$C_6H_5 . CH(CH_3) . CH : N . C_5H_{11},$$

und das α-(N-Äthyl-benzylamino-äthyliden)-aceton,

$$\begin{array}{l} CH_3 . C : CH . CO . CH_3, \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N(C_2H_5) . CH_2 . C_6H_5 \end{array}$$

Darstellung und Eigenschaften werden im Folgenden beschrieben.

Im Anschluß daran teile ich noch einige Versuche mit, bei denen Schiffsche Basen aus Phenyl-acetaldehyd und gewissen Aminen gewonnen werden sollten, die jedoch, wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, nicht in befriedigender Weise verliefen.

Isoamyliden-benzylamin.

4.2 g Benzylamin und 3.4 g Isovaleraldehyd wurden in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur miteinander in Reaktion gebracht. Sobald die rasch beginnende Wasserabscheidung nicht mehr zunahm, trocknete man über Pottasche und rektifizierte im Vacuum. Farbloses Öl vom Sp_{11} 112—114°.

0.1750 g Subst.: 12.6 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{12}H_{17}N$ Ber. N 8.0. Gef. 8.2

2-Phenyl-propyliden-isoamylamin.

Ein Gemisch von 2 g Hydratropa-aldehyd und 1.2 g Isoamylamin trübte sich bald durch Abscheidung von Wasser, die durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig gemacht wurde. Man nahm dann in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte im Vacuum. Die Base ist ein farbloses Öl vom Sp_{13} 138—151°. Die Ausbeute war mäßig, da daneben ein höher siedendes Produkt entstanden war, das nicht näher untersucht wurde.

0.1612 g Subst.: 9.9 ccm. N (16.0°, 746 mm).

$C_{14}H_{21}N$ Ber. N 6.9. Gef. N 7.0

α-(N-Äthyl-benzyl-amino-äthyliden)-aceton.

Nach Angabe von Rügheimer und Ritter[1]) reagieren Methyl-benzylamin und Acetylaceton selbst bei längerem Erhitzen auf 250° nur schlecht miteinander. Es war daher zweifelhaft, ob der genannte Körper auf diese Art dargestellt werden konnte. Wider Erwarten vollzog sich aber die Kondensation schon bei 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Farbloses Öl vom Sp_{12} 196—198°.

0.1389 g Subst.: 8.1 ccm N (15.0°, 743 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ Ber. N 6.4. Gef. N 6.6

Phenylacetaldehyd und Anilin.

Beim Zusammengeben von äquimolaren Mengen Phenylacetaldehyd und Anilin trat eine Erwärmung und Trübung des Gemisches ein. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade erhielt man ein zähes Produkt, das, mit Methylalkohol aufgekocht, einen festen gelben Körper hinterließ. Sein Schmelzpunkt lag bei 68—85° und änderte sich auch durch mehrfaches Umkristallisieren nicht.

Ein weiterer Versuch, bei dem in ätherischer Lösung gearbeitet wurde, verlief in ähnlicher Weise.

Als man bei einem dritten Versuch die beiden Komponenten bei Eiskühlung in Reaktion brachte, schied sich zunächst ein

[1]) B. 45, 1334 (1912).

weißer Körper ab, der vielleicht ein Anlagerungsprodukt darstellte. Alsbald färbte sich auch dieses Reaktionsprodukt gelb und zeigte die schon beschriebenen Eigenschaften.

Bei einem letzten Versuch ging man von dem Acetal des Phenylacetaldehyds aus, das man mit Anilin drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. In sehr geringer Ausbeute erhielt man auch hier einen gelben Körper, der in sehr weiten Grenzen schmolz.

Phenylacetaldehyd und Benzylamin.

Beim Vermischen der beiden Komponenten trat eine Erwärmung und Abscheidung von Wasser ein. Man nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte im Vakuum. Hierbei ging das Produkt unter teilweiser Zersetzung zwischen 150° und 280° über. Es wurde nicht weiter untersucht.

Phenylacetaldehyd und Äthylamin.

Aus einer alkoholischen Lösung äquimolarer Mengen von Äthylamin und Aldehyd erhielt man beim Aufarbeiten einen Körper, der unter 14 mm Druck bei 150—220° als zähes rotbraunes Öl überging, das auch in einer Kältemischung nicht fest wurde. Beim Verreiben mit Petroläther blieb ein fester, weißer Körper zurück, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 135—137° schmolz. Das von Petroläther aufgenommene Öl destillierte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels unter 15 mm Druck zwischen 150° und 200° über.

Die Analysen beider Körper lieferten bei einer Verbrennung für den Stickstoffgehalt Werte, die nicht auf das Phenyl-acetaldehyd-anil stimmten.

Phenylacetaldehyd und Isoamylamin.

Man brachte beide Komponenten in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung tropfenweise zusammen, ließ über Nacht stehen und arbeitete dann auf. Das Reaktionsprodukt ging bei 12 mm Druck zwischen 130° und 260° als ein zähes gelbes Öl über und zersetzte sich teilweise dabei.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Marburg vom Dezember 1929 bis Juli 1931 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige Unterstützung und Anteilnahme meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Wunderling, Sohn des verstorbenen Oberpostsekretärs Franz Wunderling und seiner Ehefrau Käthe, geb. Kock, wurde am 24. September 1903 zu Rüstringen geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin protestantischer Konfession.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1911 besuchte ich die Vorschule der Oberrealschule meiner Vaterstadt, von Ostern 1911 bis Ostern 1918 die Oberrealschule zu Celle (Hnvr.) und von Ostern 1918 an die Oberrealschule zu Nordenham (Oldbg.), die ich Ostern 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Sommer-Semester 1923 bis Winter-Semester 1924/25 studierte ich in Göttingen, von da ab in Marburg Chemie. Das 1. Verbandsexamen bestand ich am 27. April 1928, das zweite am 10. Dezember 1929, das Rigorosum am 21. Dezember 1931.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Göttingen: Windaus, Tammann, Pohl, Jander, Franck, Mügge.

in Marburg: v. Auwers, Strecker, Meerwein, Krollpfeifer, L. Anschütz, Wittig, Thiel, Baars, Weigel, Schäfer, Grüneisen.

Meinen sämtlichen akademischen Lehrern sage ich für die vielseitige Anregung meinen herzlichsten Dank.